

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА АЛЮМИНИЕВЫХ ВАНН

Т.О.Павлова, А.Л.Финкельштейн*

Иркутский государственный технический университет

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН

664033, Иркутск, Фаворского 1А

finkel@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 1 октября 2002 г.

На основе теоретических оценок проведен выбор оптимальных уравнений для расчета содержаний при рентгенофлуоресцентном анализе главных элементов электролита алюминиевых ванн. Рассмотрены варианты линейных уравнений относительно содержаний или интенсивностей аналитических линий. Проведено сопоставление относительных стандартных отклонений определения Al, Na, Ca, Mg, F по данным теоретических расчетов и с использованием измеренных интенсивностей. На основании теоретических оценок можно рекомендовать тот или иной вид уравнений, обеспечивающий минимум относительности стандартного отклонения для использования при определении содержаний главных элементов электролитов. Стандартные отклонения были сопоставлены с рекомендуемыми допустимыми погрешностями.

Павлова Татьяна Олеговна – старший преподаватель кафедры физики Иркутского государственного технического университета.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ.

Автор нескольких научных публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ, аналитическая химия.

Автор более 60 научных публикаций.

Основными технологическими параметрами в контроле процесса электролиза при производстве алюминия являются криолитовое отношение (мольное отношение фторида натрия к фториду алюминия) и содержание фторидов кальция и магния [1]. Кроме этого самостоятельную важную задачу представляет определение содержаний главных элементов электролита – натрия, алюминия, фтора, кальция и магния.

Электролит является многокомпонентной системой, включающей главные элементы: Al, Na, Ca, Mg, F. Диапазоны вариаций основных компонентов в охлажденном электролите приведены в табл. 1. Основными компонентами (фазами), на сумму которых приходится 70-80 % состава, являются криолит и хиолит. Присутствуют также фазы магния (веберит, нейборит), кальция (кальциевый криолит) и некоторые другие. В небольших количествах в электролитах могут присут-

ствовать оксидные фазы, главной из которых является α - Al_2O_3 .

Таблица 1
Диапазоны вариаций фазового состава основных компонентов в электролите

Фаза	Диапазон, % мас.
Криолит Na_3AlF_6	0 - 80
Хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	0 - 80
Нейборит NaMgF_3	0 - 10
Веберит $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	0 - 8
Флюорит CaF_2	0 - 10
$\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$	0 - 3
$\text{NaF} \cdot 1,5\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$	0 - 5
Фторид натрия NaF	0 - 3

На основании рентгенофлуоресцентного анализа можно сделать вывод о том, что образцы электролита представляют собой многокомпонентную гетерогенную порошковую среду. Интенсивность рентгеновской флуоресценции в такой среде может быть представлена в следующем виде [2]:

$$I_i = \sum_j C_j \frac{\rho}{\rho_j} \frac{I_y(d_j)}{1-J},$$

$$I_y(d_j) = \frac{C_j^i \tau_i}{\mu_j} (1 - \exp(-\mu_j \rho_j d_j)), \quad (1)$$

$$J = 1 - \eta + \eta \sum_j C_j^i \exp(-\mu_j \rho_j d_j).$$

где I_i - интенсивность флуоресценции i -го элемента; C_j , ρ_j , d_j - содержание, плотность и размер частиц j -го компонента; ρ - средняя плотность образца; $I_y(d_j)$ - вклад в интенсивность j -го компонента; J - усредненный фактор пропускания; C_j^i - содержание элемента i в j -м компоненте; τ_i - массовый коэффициент поглощения элемента i ; μ_j - суммарный массовый коэффициент поглощения первичного и флуоресцентного излучения j -го компонента. Интенсивность флуоресценции зависит от фазового состава, коэффициентов поглощения фаз и размера частиц образца. Для легких элементов глубина проникновения флуоресцентного излучения сопоставима или меньше размера частиц пробы (5 - 50 мкм), вследствие этого образцы электролитов можно принять за "грубые" или "очень грубые" порошки для рентгеновского излучения [3]. Массовые коэффициенты поглощения для фаз, содержащих F, Al, Na, Mg и Ca, приведены в табл.2. Как видно из этой таблицы, коэффициенты поглощения фаз магния для излучения MgK_α различаются незначительно. Массовые коэффициенты поглощения фаз, содержащих кальций, алюминий и натрий для излучений CaK_α , AlK_α и NaK_α , отличаются приблизительно в 1,5 раза. Для фаз, содержащих фтор, массовые коэффициенты поглощения излучения FK_α могут отличаться в несколько раз. Поэтому для элементов, кроме, возможно, магния, могут проявляться значительные матричные эффекты.

Таблица 2
Массовые коэффициенты поглощения для фаз, содержащих Al, F, Ca, Na, Mg и Ca

Фаза	Аналитическая линия				
	Al K_α	Na K_α	Ca K_α	Mg K_α	F K_α
Криолит Na_3AlF_6	2218,7	3137,7	—	—	1447,8
Хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	2049,0	3314,3	—	—	1486,2
Вейберит $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	2300,6	3319,3	—	2931,9	1488,5
NaF	—	2652,2	—	—	1343,2
$\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$	1709,6	—	206,86	—	4078,8
Флюорит CaF_2	—	—	153,42	—	6739,8
$\text{NaF} \cdot 1,5\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$	1899,9	4005,8	205,82	—	4315,1
$\text{NaFCaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$	1910,6	3965,8	211,4	—	3515,2
Нейборит NaMgF_3	—	3146,4	—	2977,7	1452,6

Трудности калибровки методики анализа заключаются в отсутствии аттестованных образцов состава электролита и сравнительно небольшом диапазоне вариации содержаний в нем фтора, алюминия и натрия, что осложняет оценку

значимых межэлементных влияний при эмпирической калибровке. В такой ситуации целесообразно привлечение теоретических расчетов для оценки матричных влияний. С этой целью были проведены теоретические оценки по вы-

бору уравнений связи для определения содержания главных компонентов электролита. Рассмотрены два вида уравнений: линейные уравнения относительно содержаний (типа Лачанса-Трейла) и интенсивностей аналитических линий, имеющие вид

$$c_i = a_0 + a_1 I_i + \sum_{j \neq i} a_j I_j, \quad (2)$$

$$c_i = a_0 + a_1 I_i \left(1 + \sum_{j \neq i} a_j c_j \right), \quad (3)$$

где c_i , I_i – концентрация и интенсивность рентгеновской флуоресценции определяемого элемента; a_0 , a_1 , a_j – коэффициенты, подлежащие определению; c_j , I_j – концентрация и интенсивность рентгеновской флуоресценции влияющих элементов.

Для теоретических оценок использовали мо-

дели электролитов, включающие в себя криолит, хиолит, вейберит, CaF_2 , AlF_3 и чистую фазу NaF . Было выбрано семнадцать точек, равномерно распределенных в области вариации фазового состава. Расчет интенсивности флуоресценции аналитических K_α – линий F, Al, Na, Mg, Ca был проведен по выражению (1) с интегрированием по спектру излучения рентгеновской трубки для условий возбуждения: Rh – анод, напряжение – 30 kV.

В табл.3 приведены относительные стандартные отклонения содержаний для каждого вида уравнений, указаны элементы, влияние которых учитывается при расчете содержаний элементов. Для сравнения приведены также допустимые относительные отклонения сходимости для химического анализа, регламентируемые инструкциями ВАМИ.

Таблица 3

Стандартные отклонения определения содержаний главных элементов в электролитах

Определяемый элемент	Учитываемые влияющие элементы	Расчетные интенсивности		Измеренные интенсивности		Допустимые относительные стандартные отклонения
		Уравнение (2)	Уравнение (3)	Уравнение (2)	Уравнение (3)	
F	--	2,14	2,14	2,38	2,38	0,7
	Na	0,23	0,42	0,92	0,88	
	Na, Al	0,09	0,08	0,78	0,64	
Na	--	0,57	0,57	1,25	1,25	0,6
	F	0,59	0,56	1,25	1,21	
	F, Al	0,49	0,53	1,28	0,88	
	F, Al, Mg	0,002	0,082	0,49	0,66	
Al	--	0,11	0,11	0,63	0,63	0,2
	Mg	0,10	0,10	0,44	0,42	
	Na, Mg	0,01	0,03	0,25	0,41	
Mg (в виде MgF_2)	--	0,0008	0,0008	0,23	0,23	0,3 для MgF_2
	Al	0,0008	0,0008	0,23	0,23	
	Al, Na	0,0008	0,0008	0,23	0,18	
Ca (в виде CaF_2)	--	0,0025	0,0025	0,25	0,25	0,2 для CaF_2
	Al	0,002	0,0006	0,22	0,16	

Как видно из табл.3, для случая расчетных интенсивностей введение коэффициентов, учитывающих влияние Na и Al, приводит к значительному снижению погрешностей определения F по обоим видам уравнения. Это связано с тем, что основными фазами электролитов являются криолит и хиолит, содержащие элементы F, Na и Al. Лучший результат получен с использованием уравнения Лачанса-Трейла (3) по сравнению с уравнением (2). При определении Na и Al введение

коэффициента, учитывающего влияние магния, приводит к уменьшению погрешности определения при расчетах содержания по уравнению (2). Вследствие этого предпочтительным является уравнение линейной регрессии (2). Обработка измерений с помощью линейной регрессии не выявила значимых влияний других элементов на содержания магния и кальция. Расчет содержаний магния и кальция можно проводить по простейшему уравнению

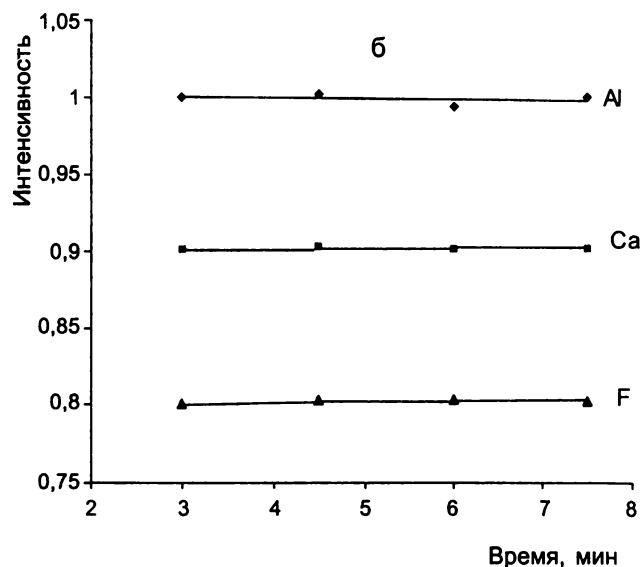
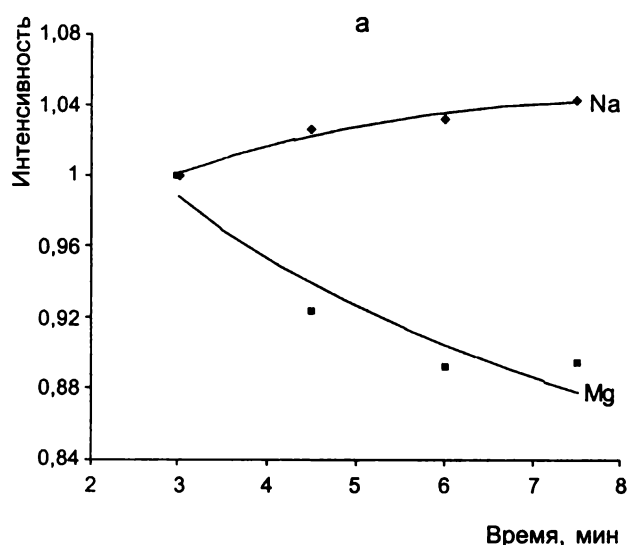
$$c_l = a_{0l} + a_{1l}I_l, \quad (4)$$

Это связано с тем, что коэффициенты поглощения фаз, содержащих магний для излучения $MgK\alpha$, различаются незначительно, для излучения $CaK\alpha$ заметно отличается только коэффициент поглощения флюорита (см. табл.2). Зависимость интенсивности излучения $CaK\alpha$ от концентрации имеет нелинейный характер. Поэтому расчет содержаний кальция по уравнению вида $c_l = a_0 + a_1 I_l + a_2 I_l^2$ снижает погрешность определения кальция (относительное стандартное отклонение равно 0,0018). При расчете содержания кальция по уравнению Лачанса-Трејла (3) с учетом влияния алюминия погрешность определения кальция снижается приблизительно в четыре раза.

Экспериментальная проверка полученных результатов была проведена на примере 15 проб Братского алюминиевого завода (образцы предоставлены сотрудником лаборатории Павловым Л.Ю.). Отбор проб производился с помощью

стальной изложницы. Подготовка пробы для химического анализа включала измельчение в вибромельнице в стальных контейнерах в течение трех минут. Излучатели готовили прессованием двухслойных дисков с борной кислотой диаметром 40 мм под давлением 10 т.

Были исследованы зависимости интенсивности основных аналитических пиков от времени измельчения. После первичного измельчения, пробы электролита делили на части и дополнительно измельчали в течение 1,5; 3 и 4,5 минут. На рисунке представлены зависимости интенсивностей флуоресцентного излучения Mg , Na и F , Al , Ca от времени измельчения. Как видно из рисунка, интенсивности флуоресцентного излучения F , Al и Ca изменяются незначительно с увеличением времени измельчения. Изменение интенсивности сигнала Mg составляет порядка 10 % отн., а Na – около 4% отн. Для достижения необходимой погрешности определения магния и натрия следует стабилизировать время измельчения.



Зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции Na , Mg (а) и Ca , F , Al (б) от времени измельчения электролита

Измерение интенсивностей флуоресцентного излучения $CaK\alpha$, $MgK\alpha$ -линий производилось с помощью фиксированных каналов - монохроматоров, $NaK\alpha$, $AlK\alpha$ и $FK\alpha$ -линий с помощью гониометров, которыми укомплектован спектрометр ARL9800.

Из табл.3 следует, что уменьшение погрешности определения при введении дополнительных членов уравнений имеет одинаковую тенденцию как для расчетных интенсивностей, так и для измеренных. Погрешности рентгенофлуоресцентного определения содержаний при использова-

нии уравнений связи, выбранных на основании теоретических расчетов, сопоставимы или меньше допустимых отклонений для методик "мокрой" химии.

Таким образом, на основании теоретических оценок можно рекомендовать оптимальный вид уравнений, обеспечивающий минимум стандартного отклонения для использования при определении содержаний главных элементов электролитов. Выбранные на основании теоретических оценок уравнения обеспечивают необходимую точность определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирик С.Д. Промышленное внедрение дифрактометрического метода контроля электролита в отечественном производстве алюминия / С.Д.Кирик, Н.Н.Куликова, И.С.Якимов, Т.И.Клюева, И.Л.Баранов, В.Ю.Бузунов, В.Г.Голощапов // Цветные металлы. 1996. №9. С.75.
2. Berry P.F. Particle size effect in X-Ray Spectrometry / P.F.Berry, T.Furuta, J.R.Rhodes // Adv. X-ray Anal. 1969. V.12. P.612-632.
3. Дуймакаев Ш.И. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии / Ш.И.Дуймакаев, А.Я.Шполянск., Ю.А.Журавлев // Заводская лаборатория. 1988. Т.54, №12. С.24-34.

* * * * *

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF MAIN ELEMENTS OF ALUMINUM BATH ELECTROLYTE

T.O.Pavlova, A.L.Finkelshtein

Optimum equations were selected for calculation of concentrations in X-ray fluorescence analysis of the main elements of aluminum bath electrolyte. The linear equations on the concentrations or intensities are examined. The comparison of standard deviations of estimated concentrations for Al, Na, Ca, Mg, F is carried out by means of calculated and measured intensities. Theoretical calculations suggest to use optimum equation ensuring minimum of standard deviation of determination of concentration of main elements in electrolyte. Standard deviations were compared with recommended tolerances.
